

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/059,133 #4  
Kawai et al.  
Filed 1/31/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年12月 4日

出願番号

Application Number:

特願2001-370168

[ST.10/C]:

[JP2001-370168]

出願人

Applicant(s):

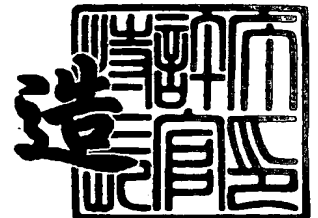
東芝セラミックス株式会社



2002年 2月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3005491

【書類名】 特許願

【整理番号】 A11065

【提出日】 平成13年12月 4日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 41/91

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県泰野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

    【氏名】 鈴木 崇

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県泰野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

    【氏名】 島井 駿蔵

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県泰野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

    【氏名】 徳岳 文夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県泰野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

    【氏名】 上本 英雄

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県泰野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

    【氏名】 高橋 真人

【特許出願人】

    【識別番号】 000221122

    【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064296

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 雄次郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056753

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粗表面を有するセラミックス部材とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純度 95% 以上の緻密質セラミックスからなる基材の表面が表面粗さ  $Ra\ 3\sim 40\ \mu m$  の丸みを帯びた第 1 の凹凸に形成され、かつ、この第 1 の凹凸の表面が表面粗さ  $Ra\ 0.1\sim 2.9\ \mu m$  の丸みを帯びた第 2 の凹凸に形成されていることを特徴とする粗表面を有するセラミックス部材。

【請求項 2】 前記緻密質セラミックスが理論密度の 90% を超える密度であることを特徴とする請求項 1 記載の粗表面を有するセラミックス部材。

【請求項 3】 前記緻密質セラミックスがアルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、イットリア、窒化アルミニウム、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の粗表面を有するセラミックス部材。

【請求項 4】 純度 95% 以上の緻密質セラミックスからなる基材を濃度 18~50% の硫酸水溶液又は濃度 95% 以上のリン酸水溶液に浸漬した後、濃度 95% 以上のリン酸水溶液に浸漬することを特徴とする粗表面を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 5】 前記緻密質セラミックスが理論密度の 90% を超える密度であることを特徴とする請求項 4 記載の粗表面を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 6】 前記緻密質セラミックスがアルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、イットリア、窒化アルミニウム、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系であることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の粗表面を有するセラミックス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐プラズマ部材や複合形若しくは積層形の耐熱性部材、生体部材として使用される粗表面を有するセラミックス部材とその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、この種の粗表面を有するセラミックス部材としては、特開平 2 0 0 0 - 1 9 1 3 7 0 号公報記載の耐プラズマ部材が知られている。

この耐プラズマ部材は、プラズマエッチング装置の処理室内壁面等を構成するものであって、アルミナやイットリウムアルミニウムガーネット等の緻密質セラミックスからなる基材の表面が表面粗さ  $R_a$ （中心線平均粗さ） $1\mu m$ を超え、外方へ拡開する角張った凹凸に形成されており、この粗表面のアンカー効果（投錨効果）によって、付着・堆積する膜との物理的な結合を高め、パーティクルの発生を防止するというものである。

上記耐プラズマ部材は、基材の表面に珪砂等によるサンドブラスト処理を施すことによって製造される。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の粗表面を有するセラミックス部材では、基材の表面の凹凸が、サンドブラスト処理によって形成されているので、溝状若しくは波状を呈し、表面積の増大によりアンカー効果の向上に寄与するものの、外方へ向って拡開する形状、例えば断面 V 字状をなしているため、十分なアンカー効果を得られない不具合がある。

又、サンドブラスト処理に伴って基材の表面に微細なクラックが発生するため、耐プラズマ部材等として用いる場合、ガスの吸着、放出が発生し、成膜、エッチング等に悪影響を及ぼしたり、あるいは耐熱性部材等として用いる場合、温度変化等により剥落し、セラミックス部材自体がパーティクルの発生源となる不具合がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明は、十分なアンカー効果を発揮し得ると共に、クラックが存在しない粗表面を有するセラミックス部材とその製造方法を提供することを主目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明の粗表面を有するセラミックス部材は、純度 95%以上の緻密質セラミックスからなる基材の表面が表面粗さ  $Ra\ 3\sim 40\ \mu m$  の丸みを帯びた第1の凹凸に形成され、かつ、この第1の凹凸の表面が表面粗さ  $Ra\ 0.1\sim 2.9\ \mu m$  の丸みを帯びた第2の凹凸に形成されていることを特徴とする。

【0006】

前記緻密質セラミックスは、理論密度の90%を超える密度であることが好ましい。

【0007】

又、前記緻密質セラミックスは、アルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、イットリア、窒化アルミニウム、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系であることが好ましい。

【0008】

一方、粗表面を有するセラミックス部材の製造方法は、純度95%以上の緻密質セラミックスからなる基材を濃度18~50%の硫酸水溶液又は濃度95%以上のリン酸水溶液に浸漬した後、濃度95%以上のリン酸水溶液に浸漬することを特徴とする。

【0009】

前記緻密質セラミックスは、理論密度の90%を超える密度であることが好ましい。

【0010】

又、前記緻密質セラミックスは、アルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、イットリア、窒化アルミニウム、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系であることが好ましい。

【0011】

【作用】

本発明の粗表面を有するセラミックス部材においては、全表面積が第1の凹凸の表面積と第2の凹凸の表面積を加えたものとなると共に、第2の凹凸の中にそ

の指向方向が基材の元の表面を指向しないものが存在し、かつ、表面の全てが丸みを帯びたものとなる。

【 0 0 1 2 】

緻密質セラミックスの純度が、95%未満であると、第1の凹凸の表面が内部までエッチングされ、表面の凸部が脱落する危険が生じる。

緻密質セラミックスの純度は、99%以上がより好ましい。

第1の凹凸の表面粗さ  $R_a$  が、 $3\mu m$  未満であると、凹凸に十分な丸みを生じることなく、鋭角となる一方、 $40\mu m$  を超えると、凹凸が大小さまざまとなり、強度低下を招く。

第1の凹凸の表面粗さ  $R_a$  は、 $4\sim 20\mu m$  がより好ましい。

第2の凹凸の表面粗さ  $R_a$  が、 $0.1\mu m$  未満であると、マイクロラック等により表面の脱落が生じる一方、 $2.9\mu m$  を超えると、第1の凹凸の表面粗さの下限より大きくなってしまう。

第2の凹凸の表面粗さ  $R_a$  は、 $0.1\sim 1\mu m$  がより好ましい。

【 0 0 1 3 】

緻密質セラミックスの密度が、理論密度の90%以下であると、不純物等により表面形態が異なり、表面粗さ  $R_a$  のばらつきが大きくなって均一性が失われる。

緻密質セラミックスの密度は、理論密度の99%以上がより好ましい。

【 0 0 1 4 】

緻密質セラミックスがアルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット又はイットリアからなるものは、耐プラズマ部材として好適である。

又、緻密質セラミックスが窒化アルミニウム、窒化珪素又はジルコニアからなるものは、複合形若しくは積層形の耐熱性部材として好適である。

更に、緻密質セラミックスがアルミナ、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系からなるものは、生体部材、例えば人工骨として好適である。

【 0 0 1 5 】

一方、粗表面を有するセラミックス部材の製造方法においては、濃度18~5

0%の硫酸水溶液又は濃度95%以上のリン酸水溶液（第1のエッチング液）に純度95%以上の緻密質セラミックスからなる基材を浸漬することにより、表面粗さ $Ra\ 3\sim 40\ \mu m$ の丸みを帯びた第1の凹凸がほぼ均一に分布するようにして、基材の表面が徐々にケミカルエッチングされ、かつ、これを濃度95%以上のリン酸水溶液（第2のエッチング液）に浸漬することにより、表面粗さ $Ra\ 0.1\sim 2.9\ \mu m$ の丸みを帯びた第2の凹凸がほぼ均一に分布するようにして、第1の凹凸の表面が徐々にケミカルエッチングされる。

このように、第1の凹凸がほぼ均一に分布するようにして、基材の表面がケミカルエッチングされるのは、純度が95%以上の場合、結晶粒子と粒界のエッチング速度の差が小さくなって、両者のエッチングが殆んど同時に進行すると共に、反応生成物が第1のエッチング液に溶解して第1のエッチング液の濃度が長時間に亘ってほぼ一定に保持されることによると考えられ、又、第2の凹凸がほぼ均一に分布するようにして第1の凹凸の表面がケミカルエッチングされるのは、反応生成物が第2のエッチング液中での溶解度を上回って微小な結晶子として第1の凹凸の表面に析出し、第2のエッチング液によるケミカルエッチングを遮ることによると考えられる。

#### 【0016】

緻密質セラミックスの純度が、95%未満であると、第1と第2の凹凸の分布が不均一となる。

これは、結晶粒子に比べて、不純物の存在量の多い粒界の方がエッチングされ易いことによる。

緻密質セラミックスの純度は、99%以上がより好ましい。

第1のエッチング液である硫酸水溶液の濃度が18%未満、リン酸水溶液の濃度が95%未満であると、エッチング量が少なくなり、ケミカルエッチングに長時間を要する。一方、硫酸水溶液の濃度が50%を超えると、第1エッチング液の濃度を長時間に亘って一定に保持することが困難となる。

第1のエッチング液である硫酸水溶液の濃度は、25～45%がより好ましく、リン酸水溶液の濃度は、97%以上がより好ましい。

又、第2のエッチング液であるリン酸水溶液の濃度が95%未満であると、反



応生成物の微小な結晶子の第1の凹部の表面への析出が減少し、所望の表面粗さの第2の凹凸が得られない。

第2のエッチング液であるリン酸水溶液の濃度は、97%以上がより好ましい。

第1、第2のエッチング液は、加熱して用いることが好ましく、その上限温度は、それらの熱分解が起こらない範囲内に設定される。

なお、第1のエッチング液として、濃度18~50%の硫酸水溶液を用いる場合は、比較的短時間で第1の凹凸が形成されるが、濃度95%以上のリン酸水溶液を用いる場合は、第1の凹凸の形成に比較的長時間を要する（最初に微小な凹凸が形成され、長時間経過すると大きな凹凸に変化していく。）。

又、硫酸水溶液は、加熱、加圧によって凹凸の形成が加速できるが、リン酸水溶液は、危険で加圧できない。

#### 【0017】

緻密質セラミックスの密度が、理論密度の90%以下であると、第2の凹凸が所望の表面粗さ $Ra0.1 \sim 3.9 \mu m$ とならず、増大する傾向となる。

緻密質セラミックスの密度は、理論密度の99%以上がより好ましい。

#### 【0018】

緻密質セラミックスがアルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット又はイットリアからなるものは、耐プラズマ部材として好適である。

又、緻密質セラミックスが窒化アルミニウム、窒化珪素又はジルコニアからなるものは、複合形もしくは積層形の耐熱性部材として好適である。

更に、緻密質セラミックスがアルミナ、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系からなるものは、生体部材、例えば人工骨として好適である。

#### 【0019】

なお、エッチングを施されるセラミックスとしては、上述した様々の種類が挙げられるが、特に効果的なものの一つとしてアルミナセラミックスがあり、アルミナセラミックスの中でも、高純度で粒径の大きなものが望ましく、緻密であることも好ましい。

不純物が多いと、理想的なエッチングが行われにくくなるからであり、純度としては、99%以上が好ましく、99.5%以上がより好ましい。特に好ましくは、99.9%以上の純度である。

又、平均粒径も5～50 $\mu\text{m}$ の範囲でできるだけ大きいものが好ましい。50 $\mu\text{m}$ より大きな粒径では、セラミックス自体の強度的不具合を生じ易くなる。一方、あまり粒径が小さいと本発明の効果が得られ難くなる。

平均粒径は、10～50 $\mu\text{m}$ がより好ましく、10～45 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

このようなアルミナセラミックスの代表として、例えば、透光性を有するものが本発明に適している。

#### 【0020】

##### 【実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明に係る粗表面を有するセラミックス部材の実施の形態の一例を示す要部の模式的な断面図である。

この粗表面を有するセラミックス部材は、純度95%以上（好ましくは99%以上）で、理論密度の90%を超える密度の緻密質セラミックスからなる基材1の表面（図1においては上面）が、表面粗さ3～40 $\mu\text{m}$ の丸みを帯びた第1の凹凸2に形成され、かつ、この第1の凹凸2の表面が表面粗さRa0.1～2.9 $\mu\text{m}$ の丸みを帯びた第2の凹凸3に形成されているものである。

緻密質セラミックスとしては、アルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、イットリア、窒化アルミニウム、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系が用いられる。

#### 【0021】

上述した粗表面を有するセラミックス部材は、純度95%以上で、理論密度の90%を超える緻密質セラミックスからなる基材を所要温度に保持した第1のエッチング液である濃度18～50%の硫酸水溶液又は濃度95%以上のリン酸水溶液に所要時間浸漬し、基材の表面を表面粗さRa3～40 $\mu\text{m}$ の丸みを帯びた第1の凹凸となるように徐々にケミカルエッチングした後、この基材を、所要温

度に保持した第2のエッチング液である濃度95%以上のリン酸水溶液に浸漬し、第1の凹凸の表面を表面粗さ $Ra\ 0.1\sim 2.9\ \mu m$ の丸みを帯びた第2の凹凸となるように徐々にエッチングして製造されるものである。

#### 【0022】

ここで、純度99.7%、嵩密度 $3.97\ g/cm^2$ （理論密度の95%）、平均粒径 $35\ \mu m$ のアルミナセラミックスからなる板状の基材を、 $230^\circ C$ の温度に保持した濃度25%の硫酸水溶液に30時間浸漬したところ、基材の表面に表面粗さ $Ra\ 4\ \mu m$ の丸みを帯びた第1の凹凸が形成された。

次に、上述した基材を、 $100^\circ C$ の温度に保持した濃度96%のリン酸水溶液に10時間浸漬したところ、第1の凹凸の表面に表面粗さ $Ra\ 0.5\ \mu m$ の丸みを帯びた第2の凹凸が形成された。

得られた粗表面を有するアルミナセラミックス部材で、粗表面が内側となるようにしてプラズマCVD装置の処理室を構成し、成膜時における成膜成分粒子の付着・離脱の状況、処理室系への影響（ガス放出）の有無を調査したところ、処理室の壁面等に付着した成膜成分粒子の離脱・剥離が全く認められず、極めて優れたアンカー効果を奏し、かつ、成膜条件への悪影響も全く認められず、正常な成膜を持続することができた。

又、得られた粗表面を有するアルミナセラミックス部材の粗表面に、接着剤を介して金属板若しくは合成樹脂板を接着して複合したり、融着性を有する合成樹脂板を融着して積層し、耐熱性部材としたところ、強固な一体性を示し、極めて優れたアンカー効果を奏した。

更に、得られた粗表面を有するアルミナセラミックス部材を生体部材である人工骨として用いたところ、生体との馴染みのよいものであった。

#### 【0023】

又、純度97%、嵩密度 $4.32\ g/cm^2$ （理論密度99%）、平均粒子 $5\ \mu m$ のイットリウムアルミニウムガーネットからなる板状の基材を、 $230^\circ C$ の温度に保持した第1のエッチング液である濃度25%の硫酸水溶液に3時間保持したところ、基材の表面に表面粗さ $Ra\ 3\ \mu m$ の丸みを帯びた第1の凹凸が形成された。

次に、上述した基材を、100℃の温度に保持した濃度96%のリン酸水溶液に10時間保持したところ、第1の凹凸の表面に表面粗さRa0.5μmの丸みを帯びた第2の凹凸が形成された。

得られた粗表面を有するイットリウムアルミニウムガーネットセラミックス部材を、粗表面を有するアルミナセラミックス部材と同様に、耐プラズマ部材、複合形もしくは積層形の耐熱性部材及び生体部材として用いたところ、ほぼ同様の効果を奏した。

#### 【0024】

なお、緻密質セラミックスは、アルミナ及びイットリウムアルミニウムガーネットに限定されるものではなく、イットリア、窒化アルミニウム、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア又はリン酸カルシウム系でもよい。

又、第1のエッチング液は、硫酸水溶液に限らず、リン酸水溶液を用いてもよい。この場合、第2のエッチング液と同様に、濃度95%以上のリン酸水溶液を用いるとよい。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の粗表面を有するセラミックス部材とその製造方法によれば、全表面積が第1の凹凸の表面積と第2の凹凸の表面積を加えたものとなると共に、第2の凹凸の中にその指向方向が基材の元の表面を指向しないものが存在し、かつ、表面の全てが丸みを帯びたものとなるので、極めて優れたアンカー効果を発揮することができると共に、クラックが存在せず、かつ、生体と馴染み易いものとすることができる。

従って、耐プラズマ部材、複合形若しくは積層形の耐熱性部材又は生体部材として好適である。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

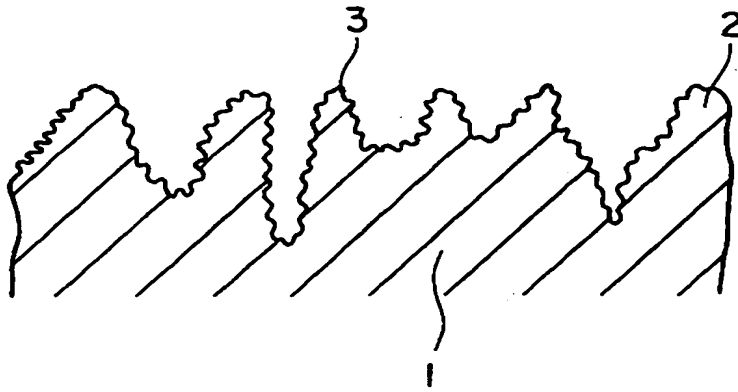
本発明に係る粗表面を有するセラミックス部材の実施の形態の一例を示す要部の模式的な断面図である。

##### 【符号の説明】

- 1 基材
- 2 第 1 の凹凸
- 3 第 2 の凹凸

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分なアンカ効果を発揮し得ると共に、クラックが存在しない粗表面を有するセラミックス部材を提供する。

【解決手段】 純度95%以上の緻密質セラミックスからなる基材1の表面が表面粗さRa3~40 $\mu$ mの丸みを帯びた第1の凹凸1に形成され、かつ、この第1の凹凸の表面が表面粗さRa0.1~2.9 $\mu$ mの丸みを帯びた第2の凹凸3に形成されている。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221122]

1. 変更年月日 1999年 9月 8日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号  
氏 名 東芝セラミックス株式会社